

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Query/Command : prt max set

```

1/2 WPAT - (C) Derwent
AN - 1972-04668T [03]
TI - Olefin polymerisation catalysts - contg magnesium and titanium produce
    polymers of lower catalyst content
DC - A17
PA - (NAPH ) NAPHTACHIMIE SA
NP - 4
NC - 4
PN - BE-769789      A  0      DW1972-03 *
    DE2134388      A  0      DW1972-04
    NL7109363      A  0      DW1972-04
    FR2097571      A  0      DW1972-21
PR - 1970FR-0025811 19700710
IC - B01J-000/00 C08F-000/00
AB - BE-769789 A
    Catalyst compns. contain Mg and transition metals from Gps. 4A, 5A and
    6a of the Periodic Table, and are prepd. by the reaction of organo-Mg
    cpds. with the transition metal cpds. The transition metal exists, at
    least partly, in a slower valence state than the maximum. These
    catalysts, together with the use of Gp. 2 or Gp. 3 organomettalic
    cpds. as co-catalysts, are used to polymerise 1-8C alpha-olefins. Ti
    is prefd. transition metal.
    - These new catalysts have high catalytic activity, and polyolefins
    prepd. using them have significantly lower Ti content than usual
    materials.
MC - CPI: A02-A06 A02-A07A A04-G01A
UP - 1972-03
UE - 1972-04; 1972-21

```

```

2/2 WPAT - (C) Derwent
AN - 1972-04667T [03]
TI - Blow moulding thermoplastics - from injection moulded parisons
DC - A32
PA - (SHOW ) SHOWA DENKO KK
NP - 14
NC - 9
PN - BE-769788      A  0      DW1972-03 *
    DE2134388      A  0      DW1972-04
    NL7109363      A  0      DW1972-04
    NL7109492      A  0      DW1972-04
    DE2134003      A  0      DW1972-09
    FR2097571      A  0      DW1972-21
    FR2098332      A  0      DW1972-22
    CH-527051      A  0      DW1972-47
    GB1328488      A  0      DW1973-35
    JP74046389     B  19741210 DW1975-02
    CA-965212      A  19750401 DW1975-16
    JP75013829     B  19750522 DW1975-25
    US3944643      A  19760316 DW1976-13
    DE2134003      B  19770505 DW1977-19
PR - 1971JP-0046782 19710629; 1970JP-0059881 19700710; 1970JP-0122689
    19701230
IC - B29C-017/07 B29D-023/03 B29F-000/00
AB - BE-769788 A
    In a process for fabricating articles by injection and blow moulding,
    a thermoplastic material is injection moulded around a core to form a
    parison, the parison is cooled to remove it from the core, reheated to
    a predetermined temperature, transferred to a blow mould and blown to
    form a hollow article.
    - During reheating the opening of the parison is tightly held and a rod
    holds the bottom in position at a controlled temperature. Articles of

```


high quality and transparency are produced by close control of temperature during the process.

MC - CPI: A11-B10 A11-B12

UP - 1972-03

UE - 1972-04; 1972-09; 1972-21; 1972-22; 1972-47; 1973-35; 1975-02; 1975-16;
1975-25; 1976-13; 1977-19

Search statement 2

(15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

- (22) Date de dépôt..... 10 juillet 1970, à 16 h 5 mn.
Date de la décision de délivrance..... 7 février 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 3-3-1972.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.).. C 08 f 1/00//B 01 j 11/00; C 08 f 3/00.
- (71) Déposant : SOCIÉTÉ NAPHTACHIMIE, résidant en France.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire :
- (54) Catalyseurs de polymérisation des oléfines en polymères de hauts poids moléculaires.
- (72) Invention de : Michel Avaro, Daniel Durand et Pierre Mangin.
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

L'invention, à laquelle ont collaboré Messieurs Michel AVARO, Daniel DURAND et Pierre MANGIN, a pour objet de nouveaux catalyseurs pour la polymérisation des oléfines. Ces catalyseurs conviennent notamment à la polymérisation ou à la copolymérisation des oléfines de formule $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 8 atomes de carbone au maximum, en vue de préparer des polymères ou des copolymères d'un poids moléculaire supérieur à 50 000. Ces catalyseurs sont particulièrement intéressants dans la polymérisation ou à la copolymérisation de l'éthylène.

Il est connu, dans l'industrie, de polymériser des oléfines, telles que l'éthylène, au moyen d'un système catalytique constitué d'une part par un composé du titane trivalent, tel que le trichlorure de titane, et d'autre part par un composé organoaluminique, tel qu'un trialkoxyaluminium ou un chlorure d'alkoxyaluminium. Dans ces catalyseurs, le trichlorure de titane est couramment obtenu par réduction du tétrachlorure de titane au moyen d'hydrogène ou d'un composé organoaluminique. Le composé ainsi obtenu répond sensiblement à la formule TiCl_3 .

Bien que des systèmes catalytiques ainsi constitués présentent une activité intéressante, ils conduisent en général, à l'issue de la polymérisation, à des polymères contenant plus de 100 ppm de titane, ce qui, pour la plupart des applications de ces polymères, oblige pratiquement à éliminer les restes catalytiques.

La demanderesse a maintenant trouvé des catalyseurs de haute activité, grâce auxquels l'élimination des restes catalytiques contenus dans le polymère devient superflue.

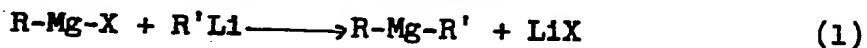
L'invention a donc pour objet des catalyseurs pour la polymérisation des oléfines, ces catalyseurs étant essentiellement constitués par des composés de métaux de transition des sous-groupes IVA, Va et VI a de la classification périodique des éléments dans lesquels ces métaux de transition sont au moins en partie dans un état de valence inférieur au maximum, ces composés étant préparés par la réaction de composés organomagnésiens et de composés des métaux de transition.

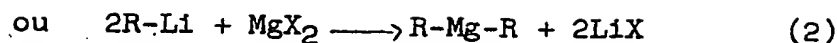
Les métaux de transition des sous-groupes IVA, Va et VIa de la classification périodique des éléments, visés au paragraphe ci-dessus, sont constitués par le titane, le vanadium, le chrome, le zirconium, le niobium, le molybdène, l'hafnium, le tantale, le tungstène, le thorium et l'uranium.

Les catalyseurs selon l'invention peuvent être préparés à partir d'une grande variété de composés organomagnésiens. Ceux-ci sont obtenus de toute manière connue et notamment selon la technique de Grignard qui consiste à faire réagir du magnésium à l'état métallique et un dérivé organique monohalogéné de formule R-X, dans laquelle R représente un radical hydrocarboné tel qu'un groupement alcoyle et X représente un halogène, généralement le chlore ou le brome. Cette réaction de Grignard est le plus souvent mise en oeuvre en présence de quantités importantes d'un éther-oxyde, tel que l'oxyde d'éthyle. Les composés organomagnésiens mixtes formés, dont la formule est généralement écrite de manière conventionnelle sous la forme R-Mg-X, sont alors constitués par des étherates dissous dans un excès de l'éther-oxyde. Ces composés organomagnésiens solvatés par l'éther-oxyde peuvent alors être directement mis en oeuvre dans la préparation des catalyseurs de l'invention ; ils peuvent également être utilisés après avoir été, au préalable, débarrassés des éthers-oxydes qui les solvatent, par exemple par chauffage.

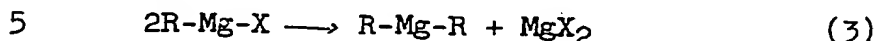
Les composés organomagnésiens peuvent aussi être directement préparés sous une forme substantiellement non solvatée, par réaction du magnésium métal et d'un composé organique monohalogéné tel qu'un halogénure d'alcoyle ; cette réaction est effectuée au sein d'un solvant non polaire tel qu'un hydrocarbure liquide et en l'absence de quantités importantes de solvants polaires, tels que des éthers-oxydes, susceptibles de solvater les composés organomagnésiens ; elle peut être amorcée au moyen de quantités catalytiques d'iode ainsi qu'éventuellement par un peu d'un éther-oxyde tel que l'oxyde d'éthyle. Les composés organomagnésiens substantiellement non solvatés obtenus sont en général peu solubles dans le solvant dans lequel ils ont été préparés et ils se présentent, par conséquent, sous la forme de suspensions qui peuvent être utilisées sous cette forme ou après avoir été séparées du solvant.

Les catalyseurs selon l'invention peuvent également être préparés à partir de composés organomagnésiens répondant à la formule R-Mg-R', dans laquelle R et R' représentent des groupements hydrocarbonés tels que des radicaux alcoyles. Ces composés, couramment désignés sous le nom d'organomagnésiens symétriques, peuvent être obtenus par exemple à partir de composés organolithiques, suivant l'un des deux réactions suivantes :





Les composés organomagnésiens symétriques peuvent également être préparés à partir des composés organomagnésiens mixtes, suivant la réaction :



Les composés organomagnésiens symétriques peuvent alors être isolés, après séparation des halogénures de lithium ou de magnésium formés. Ils sont généralement peu solubles dans les solvants non polaires, sauf s'ils sont solvatés par des éthers-oxydes.

- 10 Les composés de métaux de transition sont de préférence choisis parmi des composés dans lesquels ces métaux sont dans un état de valence maximum ; ils sont avantageusement constitués par des composés du titane tétravalent, de formule générale $TiX_{4-m}(OR)_m$ dans laquelle X représente un halogène, généralement le chlore, 15 R représente un radical alcoyle pouvant contenir de 2 à 8 atomes de carbone et m représente un nombre entier ou fractionnaire compris entre 0 et 4. Les composés répondant à la formule précédente, dans lesquels m est différent de 0 et de 4, peuvent être obtenus à partir de quantités calculées d'un tétrahalogénure de titane, de 20 formule TiX_4 , et d'un tétratitanate d'alcoyle, de formule $Ti(OR)_4$, suivant une réaction d'inter-échange fonctionnel qui peut s'écrire:

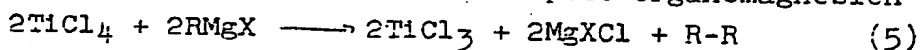


- La réaction entre les composés de métaux de transition et les 25 composés organomagnésiens est de préférence effectuée au sein d'un solvant inerte, tel qu'un hydrocarbure saturé ou un mélange d'hydrocarbures saturés et à une température généralement comprise entre -20 et 150 °C, selon la nature des composés mis en réaction.

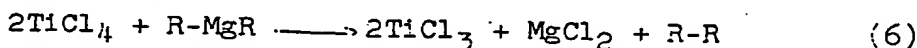
- Il est recommandé, pour obtenir des catalyseurs fortement 30 actifs, de mettre en oeuvre des quantités bien déterminées de composés des métaux de transition et de composés organomagnésiens. Au cours de la réaction entre ces composés, il se produit en effet une réduction des métaux de transition dans un état de valence inférieure au maximum ; dans le cas, par exemple, où des composés du titane tétravalent sont mis en oeuvre, une partie au moins de ce 35 métal passe à l'état trivalent. Afin d'obtenir une réduction pratiquement totale des composés du titane tétravalent à l'état de composés du titane trivalent, il a été observé qu'il était nécessaire de mettre en oeuvre une quantité de composés organomagnésiens telle qu'au moins deux groupements hydrocarbonés liés aux composés orga-

nomagnésiens soient mis en présence de chaque atome de titane présent dans les composés du titane. Ainsi, dans le cas où les composés organomagnésiens sont du type mixte et répondent par conséquent à la formule $R-Mg-X$, il est nécessaire de mettre en oeuvre au moins deux molécules de composés organomagnésiens par molécule de composés du titane ; dans le cas où les composés organomagnésiens sont du type symétrique et répondent par conséquent à la formule $R-Mg-R'$ il suffit d'une molécule de composés organomagnésiens par molécule de composés du titane pour obtenir une réduction pratiquement complète de ce dernier de l'état tétravalent à l'état trivalent.

Ces quantités de composés organomagnésiens à mettre en oeuvre, telles qu'elles ont été définies ci-dessus, correspondent sensiblement au double des quantités théoriquement nécessaires pour réduire le titane de l'état tétravalent à l'état trivalent. En effet, cette réaction de réduction peut théoriquement s'écrire, à partir de tétrachlorure de titane et d'un composé organomagnésien mixte :

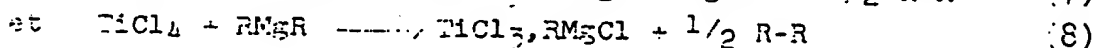
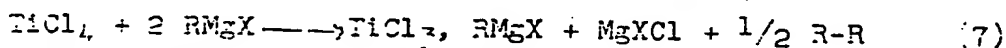


et à partir de tétrachlorure de titane et d'un composé organomagnésien symétrique :



Par ailleurs, l'analyse du produit de la réaction ainsi obtenu montre que ce produit contient, en plus du métal de transition réduit qui dans le cas du titane est à l'état trivalent, environ une molécule par atome du métal de transition d'un composé du magnésium ; ce composé du magnésium ne possède plus de pouvoir réducteur vis-à-vis du métal de transition mais présente néanmoins le caractère basique des composés organomagnésiens. Ces observations montrent que ce composé du magnésium est vraisemblablement un composé organomagnésien fixé sur le composé du métal de transition réduit. Le produit ainsi obtenu est donc vraisemblablement un composé complexe du métal de transition et du magnésium, de constitution définie et contenant un atome de magnésium par atome du métal de transition.

En définitive, les réactions peuvent s'écrire de la façon suivante, à partir de tétrachlorure de titane :



Dans les réactions (7) et (8) ci-dessus, le complexe du titane et du magnésium est écrit sous la forme $TiCl_3, RMgX$. Il est enten-

du cependant que la constitution exacte de ce complexe n'est pas connue et que le rapport Ti/Mg peut s'écarter quelque peu de 1.

Il est possible, bien entendu, d'effectuer la réaction des composés des métaux de transition avec des quantités de composés organomagnésiens insuffisantes pour obtenir une réduction de la totalité des métaux de transition ; il a été trouvé dans ce cas qu'il subsiste des composés des métaux de transition à l'état non réduit, en quantités correspondantes à celles qui pourraient être déduites des réactions (7) et (8).

Inversement, il est également possible de mettre en oeuvre des quantités de composés organomagnésiens plus importantes que celles nécessaires pour obtenir les réactions (7) et (8) ci-dessus décrites. Il a cependant été trouvé, dans ce cas, que les catalyseurs ainsi préparés possèdent une activité moindre que ceux obtenus en mettant en oeuvre des quantités de composés organomagnésiens conformes aux réactions (7) et (8).

Il est donc préférable, dans la préparation des catalyseurs selon l'invention, de mettre en oeuvre une quantité de composés organomagnésiens telle que le rapport moléculaire : groupements hydrocarbonés liés aux composés organomagnésiens / atomes de métaux de transition, soit inférieur à 20 et de préférence compris entre 0,5 et 4 et de préférence encore voisin de 2.

La réaction entre les composés de métaux de transition et les composés organomagnésiens est avantageusement effectuée d'une manière progressive, par introduction lente de l'un des deux réactifs, tel que les composés des métaux de transition dissous ou en suspension dans un solvant inerte, dans une solution ou une suspension des autres composés, tels que les composés organomagnésiens également dans un solvant inerte. Des catalyseurs de propriétés particulièrement intéressantes sont obtenus lorsque la durée de cette réaction est comprise entre 30 minutes et 3 heures.

Les catalyseurs selon l'invention se présentent sous la forme de produits solides, qui peuvent être lavés à plusieurs reprises par des solvants tels que des hydrocarbures saturés, jusqu'à disparition pratiquement totale, dans le solvant de lavage, des halogènes ainsi qu'éventuellement des éthers-oxydes ayant servi à la préparation des composés organomagnésiens. Le catalyseur ainsi obtenu peut être conservé à l'état sec ou mieux en suspension dans la dernière charge de solvant de lavage.

Il est important de réaliser la suite des opérations qui vient

d'être décrite, qui comprend la préparation des composés organomagnésiens, la réduction des composés des métaux de transition, le lavage des catalyseurs et la conservation de ces derniers, à l'abri de l'air et/ou de l'humidité.

- 5 Les catalyseurs ainsi constitués sont applicables à la polymérisation ou à la copolymérisation des oléfines telles que l'éthylène et/ou des oléfines de formule $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ dans laquelle R représente un radical alcoyle de 1 à 8 atomes de carbone. Dans ce type de polymérisation, les catalyseurs selon l'invention sont de préférence associés à des co-catalyseurs choisis parmi les composés organométalliques des métaux de groupes II et III de la classification périodique des éléments tels que des composés organoaluminiques de formule moyenne $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, dans laquelle R représente un groupement alcoyle de 1 à 8 atomes de carbone, ce groupement alcoyle pouvant en partie être substitué par de l'hydrogène, X représente un halogène, de préférence le chlore et n représente un nombre entier ou fractionnaire compris entre 1 et 3. Ces co-catalyseurs sont avantageusement mis en oeuvre en quantités telles que le rapport moléculaire :
- 15
- 20 Métaux des groupes II et III des co-catalyseurs/métaux de transition des sous-groupes IVa, Va et VIa des catalyseurs, soit compris entre 1 et 50.

Dans la polymérisation des oléfines selon le procédé dit de basse pression, les oléfines sont polymérisées au sein d'un solvant tel qu'un hydrocarbure saturé ou un mélange d'hydrocarbures saturés dans lequel le catalyseur est dispersé. La polymérisation est effectuée sous une pression généralement inférieure à 20 bars et à une température comprise entre 40 et 150 °C. Au cours de cette polymérisation, il est possible d'agir sur le poids moléculaire moyen du polymère formé par l'intermédiaire d'un limiteur de chaînes tel que l'hydrogène en proportions moléculaires, par rapport à l'oléfine à polymériser, comprises entre 10 et 80 %.

25

30

La polymérisation est arrêtée lorsque le polymère atteint le poids moléculaire moyen souhaité qui est, généralement, compris entre 50 000 et 1 000 000. Du fait de la haute activité des catalyseurs de l'invention, les polymères obtenus contiennent en général moins de 100 et même moins de 50 ppm de métaux de transition ; de plus, grâce à la faible teneur en magnésium des catalyseurs, les polymères ne renfermant que de faibles quantités de cendres. Ces polymères peuvent donc être utilisés en application sans avoir à

35

subir ce traitement de purification.

Les catalyseurs selon l'invention présentent en outre l'avantage de pouvoir être utilisés en polymérisation à des concentrations catalytiques très basses, de l'ordre d'une millimole de composés des métaux de transition par litre de solvant, et même moins.

Exemple 1

a/ Préparation du catalyseur.

On purge au moyen d'azote sec un réacteur en acier inoxydable de 5 litres, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif de chauffage ou de refroidissement par circulation de fluide dans une double enveloppe. On y introduit ensuite successivement à la température ambiante :

- 24,3 g de magnésium en poudre
- 300 ml d'heptane sec
- 15 - 4,5 g de chlorure d'éthyle pur
- 40 ml d'oxyde d'éthyle.

La réaction débute aussitôt. On introduit progressivement dans le milieu réactionnel un mélange de 64,5 g de chlorure d'éthyle et de 200 ml d'heptane ; cette introduction est réalisée au goutte à 20 goutte, de manière à maintenir ce milieu réactionnel en léger reflux, vers 20 °C. Cette introduction terminée, on maintient, par chauffage, le milieu au reflux pendant 2 heures. On obtient ainsi une suspension de chlorure d'éthyl-magnésium.

Dans un ballon en verre de 1 litre, rempli d'azote sec, on introduit la suspension précédente, contenant 1 mole de chlorure d'éthyl-magnésium. On introduit ensuite progressivement, en 2 heures environ, une solution de 95 g (0,5 mole) de tétrachlorure de titane dans 500 ml d'heptane, la température étant maintenue à 60 °C pendant cette introduction.

20 Le précipité formé est isolé. Son analyse montre qu'il renferme 0,5 atome-gramme de titane sous la forme trivalente et 0,5 mole d'un composé du magnésium non réducteur vis-à-vis du tétrachlorure de titane mais possédant néanmoins les propriétés basiques des composés organomagnésiens.

25 b/ Polymérisation de l'éthylène.

Dans un réacteur de polymérisation en acier inoxydable de 5 litres, on introduit successivement :

- 2 litres d'heptane sec
- une partie de la suspension du catalyseur préparé en a/ correspondant à 2 milliéquivalents de titane

- 8 millimoles de monochlorodiéthylaluminium en tant que co-catalyseur.

La température étant réglée à 80 °C, on introduit de l'hydrogène dans le réacteur jusqu'à obtention d'une pression de 2 bars, puis de l'éthylène à un débit de 160 g/h. La réaction est arrêtée au bout de 8 heures, la pression n'ayant jamais dépassé 4 bars.

Après entraînement du solvant à la vapeur d'eau et séchage du polymère, on recueille 1 280 g d'un polyéthylène contenant 75 ppm de titane.

10 A des fins de comparaison, on reproduit le même essai de polymérisation que ci-dessus, mais en remplaçant le catalyseur par une quantité moléculaire équivalente d'un trichlorure de titane du commerce. Du fait de la moindre activité de ce catalyseur, le débit d'éthylène doit être réduit à 120 g/h. Néanmoins, la pression dans le réacteur atteint 6 bars.

Après 7 heures de polymérisation, on recueille 850 g d'un polyéthylène contenant 115 ppm de titane.

Exemple 2

a/ Préparation du catalyseur.

20 On opère comme décrit dans l'exemple 1/a ci-dessus, mais en présence de 50 ml d'oxyde d'éthyle et en remplaçant le chlorure d'éthyle par 120 ml de chlorure de ter-butyle. La température réactionnelle est de 45 °C.

On poursuit ensuite la préparation du catalyseur d'une manière analogue à celle déjà décrite dans l'exemple 1/a, mais en remplaçant le tétrachlorure de titane par une quantité moléculaire équivalente de dichlorotitanate de di-n-butyle.

b/ Polymérisation de l'éthylène.

On opère comme décrit dans l'exemple 1/b, avec une quantité de catalyseur correspondant à 2 milliéquivalents de titane et 10 millimoles de triisobutylaluminium en tant que co-catalyseur.

Après 8 heures de polymérisation, on obtient 1 280 g d'un polyéthylène contenant que 75 ppm de titane résiduel.

Exemple 3

35 a/ Préparation du catalyseur.

On reproduit l'essai décrit dans l'exemple 1/a, mais avec 120 ml d'oxyde d'éthyle et en remplaçant le chlorure d'éthyle par 120 ml de chlorure de sec-butyle. La température est de 55 °C. On obtient du chlorure de sec-butylmagnésium, dont la majeure partie, environ 70 %, est dissoute dans le solvant.

On poursuit la préparation du catalyseur de la manière décrite dans l'exemple 1/a.

b/ Polymérisation de l'éthylène.

On opère comme décrit dans l'exemple 1/b, mais avec une quantité
5 de catalyseur correspondant à 1 milliéquivalent de titane et 4 millimoles de triisobutylaluminium, en tant que co-catalyseur. Après avoir introduit, dans le réacteur, de l'éthylène à un débit de 120 g/h pendant 7 heures, on arrête l'opération. On recueille 840 g d'un polyéthylène ne contenant que 57 ppm de titane.

10 Exemple 4

a/ Préparation du catalyseur.

On prépare, comme dans l'exemple 3 précédent du chlorure de sec-butylmagnésium partiellement en solution. Sans séparer le précipité, on ajoute 45 ml de dioxanne. Le chlorure de magnésium/^{est}précipité
15 sous forme de dioxannate qui est filtré et lavé par un mélange de 500 ml d'heptane et de 50 ml d'oxyde d'éthyle. Le filtrat du précipité de chlorure de magnésium et la solution de lavage sont réunis et distillés afin d'éliminer l'oxyde d'éthyle. Le résidu de distillation est constitué par une solution de 200 millimoles de di-sec-
20 butylmagnésium $\text{Mg}-[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3]_2$ dans de l'heptane. Dans un ballon purgé à l'azote, on verse goutte à goutte en 2 heures une solution de 38 g de tétrachlorure de titane (400 millimoles) dissous dans 400 ml d'heptane dans la solution de di-sec-butylmagnésium préparée comme décrit ci-dessus. On maintient la
25 température à 60 °C pendant toute la réaction.

On obtient un précipité que l'on lave par de l'heptane. Ce précipité contient 200 millimoles d'un composé du titane trivalent et 200 millimoles d'un composé organomagnésien ne possédant plus de caractère réducteur vis-à-vis du tétrachlorure de titane. Dans la
30 solution, on retrouve 200 millimoles de tétrachlorure de titane qui n'ont pas réagi.

b/ Polymérisation de l'éthylène.

On opère comme dans l'exemple 1/b, mais avec une quantité de catalyseur correspondant à 1 milliéquivalent de titane et 8 millimoles
35 de triisobutylaluminium, en tant que co-catalyseur, le débit d'éthylène étant de 120 g/heure.

On arrête l'opération au bout de 6 heures. On recueille 720 g d'un polyéthylène contenant 68 ppm de titane.

Exemple 5

a/ Préparation du catalyseur.

On prépare du chlorure de sec-butyilmagnésium comme dans l'exemple 3/a, mais en présence de 50 ml d'oxyde d'éthyle seulement, à 75 °C. La suspension ainsi obtenue est ensuite mise en oeuvre de la manière décrite dans l'exemple 1/a, mais à 0 °C, en vue de l'obtention du catalyseur.

b/ Polymérisation de l'éthylène.

On opère dans les conditions de l'exemple 3/b, avec un débit d'éthylène de 160 g/heure. On arrête l'opération au bout de 7 heures. On recueille 1 170 g d'un polyéthylène contenant 41 ppm de titane.

10 Exemple 6

a/ Préparation du catalyseur.

On opère comme décrit dans l'exemple 1/a, mais en présence de 50 ml d'oxyde d'éthyle et en remplaçant le chlorure d'éthyle par 120 ml de chlorure d'isobutyle. La température réactionnelle est de 60 °C.

On poursuit la préparation du catalyseur d'une manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1/a, mais avec seulement 31,7 g de tétrachlorure de titane (166 millimoles), à une température de 60°C

b/ Polymérisation de l'éthylène.

20 On opère comme décrit dans l'exemple 1/b, mais avec une quantité de catalyseur correspondant à 1 milliéquivalent de titane et 4 millimoles de triisobutylaluminium en tant que co-catalyseur. Après avoir introduit de l'éthylène pendant 5 heures, à un débit de 120 l/heure, on obtient 620 g d'un polyéthylène contenant 78 ppm de titane.

Exemple 7

Polymérisation du propylène.

On introduit, dans un réacteur de polymérisation de 5 litres :
- 2 litres d'heptane

30 - une quantité du catalyseur préparé comme dans l'exemple 1/a, correspondant à 9 milliéquivalents de titane
- 22,5 millimoles de triéthylaluminium.

On arrête l'opération après 5 heures de polymérisation à 60 °C, sous une pression de propylène de 5 bars. On obtient 400 g d'un polypropylène partiellement dissous dans le solvant réactionnel.

Exemple 8

Préparation d'un copolymère d'éthylène et de propylène.

On opère comme dans l'exemple 3, mais avec un mélange d'éthylène et de propylène contenant 2 % de propylène en poids. Après 7 heures de polymérisation, on recueille 750 g d'un copolymère contenant 63 ppm de titane

REVENDECATIONS

- 1/ Catalyseurs pour la polymérisation des oléfines, ces catalyseurs étant essentiellement constitués par des composés du magnésium et de métaux de transition des sous-groupes IVA, Va et VIA de la classification périodique des éléments, composés dans lesquels les métaux de transition sont au moins en partie dans un état de valence inférieur au maximum, ces composés étant préparés par la réaction de composés organomagnésiens et de composés des métaux de transition.
- 10 2/ Catalyseurs revendiqués en 1/, préparés à partir de composés organomagnésiens mixtes de formule $R-Mg-X$, dans laquelle R représente un radical hydrocarboné et X un atome d'halogène.
- 3/ Catalyseurs revendiqués en 1/, préparés à partir de composés organomagnésiens symétriques de formule $R-Mg-R'$, dans laquelle R et R' représentent des radicaux hydrocarbonés.
- 15 4/ Catalyseurs revendiqués en 1/, préparés à partir de composés de métaux de transition dans lesquels ces métaux sont dans un état de valence maximum.
- 5/ Catalyseurs revendiqués en 1/, préparés à partir de composés du titane de formule générale $TiX_{4-m}(OR)_m$, dans laquelle X représente un atome d'halogène tel que le chlore, R représente un groupement alcoyle et m un nombre entier ou fractionnaire compris entre 0 et 4.
- 20 6/ Catalyseurs revendiqués en 1/, préparés entre -20 et 150 °C, par réaction entre les composés de métaux de transition des sous-groupes IVA, Va et VIA de la classification périodique des éléments et les composés organomagnésiens, ces deux types de composés étant mis en présence en quantités telles que le rapport moléculaire :
- 30 groupements hydrocarbonés liés aux composés organomagnésiens
atomes de métaux de transition,
soit inférieur à 20.
- 7/ Catalyseurs revendiqués en 6/, dans la préparation desquels le rapport moléculaire :
- 35 groupements hydrocarbonés liés aux composés organomagnésiens
atomes de métaux de transition,
est compris entre 0,5 et 4.
- 8/ Catalyseurs revendiqués en 6/, dans la préparation desquels le rapport moléculaire :
- groupements hydrocarbonés liés aux composés organomagnésiens
atomes de métaux de transition,

est voisin de 2.

- 9/ Catalyseurs revendiqués en 1/, préparés par réaction entre les composés de métaux de transition des sous-groupes IVa, Va et VIa de la classification périodique des éléments et les composés organomagnésiens, la durée de cette réaction étant comprise entre 30 minutes et 3 heures.
- 10/ Application des catalyseurs décrits dans l'une quelconque des revendications précédentes, à la polymérisation ou à la copolymérisation d'oléfines de formule $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ dans laquelle R représente l'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 8 atomes de carbone, cette opération étant effectuée en présence de co-catalyseurs constitués par un ou plusieurs composés organométalliques des métaux des groupes II et III de la classification périodique des éléments.
- 15 11/ Application revendiquée en 10/, selon laquelle les composés organométalliques des métaux des groupes II et III de la classification périodique des éléments sont constitués par des composés organoaluminiques de formule moyenne $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, dans laquelle R représente un groupement alcoyle de 1 à 8 atomes de carbone, ce
- 20 groupement alcoyle pouvant en partie être substitué par de l'hydrogène, X représente un halogène tel que le chlore et n représente un nombre entier compris entre 1 et 3.
- 12/ En tant que produits industriels nouveaux, les polyoléfines préparées au moyen des catalyseurs revendiqués en 1/.

THIS PAGE BLANK (USPTO)